

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-237095

(P2002-237095A)

(43) 公開日 平成14年 8 月 23 日 (2002. 8. 23)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 1 1 B 7/24	5 3 4	G 1 1 B 7/24	5 3 4 K 2 H 1 1 1
	5 1 1		5 3 4 N 5 D 0 2 9
	5 2 2		5 1 1
	5 3 5		5 2 2 A
			5 3 5 G

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-31499(P2001-31499)

(22) 出願日 平成13年 2 月 7 日 (2001. 2. 7)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(72) 発明者 小名木 伸晃

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 田代 浩子

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 記録層の組成を変更することなく記録線速度を高め、記録マークの保存信頼性の悪化を防止でき、しかも高速記録時のジッターを低く保持して、繰り返し書き換え特性を高く保持することのできる光情報記録媒体を提供すること。

【解決手段】 透明基板、下部誘電体保護層、相変化型記録層、上部誘電体保護層及び反射放熱層を有する光情報記録媒体において、該相変化型記録層を、AgInSbTe系組成からなる熔融消去型記録層とし、該上部誘電体保護層を、ZnOを主成分とする保護層とすることを特徴とする光情報記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板、下部誘電体保護層、相変化型記録層、上部誘電体保護層及び反射放熱層を有する光情報記録媒体において、該相変化型記録層を、 AgInSbTe 系組成からなる熔融消去型記録層とし、該上部誘電体保護層を、 ZnO を主成分とする保護層とすることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 2】 該相変化記録層を、 ZnO を主成分とする 25 nm 以下の厚さの誘電体保護層で挟持するものである請求項 1 に記載の光情報記録媒体。

【請求項 3】 該相変化型記録層が、 Sb_3Te を主材とする熔融結晶化材料から形成され、該材料中に、 Ge を 2 原子%以上、 Ag 及び In を 10 原子%以下で含有するものである請求項 1 又は 2 に記載の光情報記録媒体。

【請求項 4】 該相変化型記録層の結晶状態の電気伝導度が、 $\text{Ag}_5\text{In}_8\text{Sb}_{57}\text{Te}_{30}$ よりも小さいものである請求項 1～3 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 5】 該 ZnO を主成分とする該電体保護層中の ZnO の含有率が、50 重量%以上であって、他の酸化物及び窒化物を含み、かつ Si 系物質を含まないものである請求項 1～4 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光情報記録媒体に関し、さらに詳しくは、相変化型光記録ディスク等、光ビームを照射することにより記録層に光学的な変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、かつ書き換えが可能な相変化型光情報記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】レーザービームの照射による情報の記録、再生及び消去が可能な光情報記録媒体の一つとして、結晶—非晶質間の転移を利用する、いわゆる相変化型光情報記録媒体が知られている。また、書き換え型 CD としては、 CD-RW 等が実用化されている。この場合、その記録層としては、 AgInSbTe 記録層を ZnS-SiO_2 保護層で挟み、さらに反射放熱層として、 Al 合金を用いた 4 層構成の薄膜を透明なプラスチック基板の上にスパッタリング法で成膜して、ディスクとするのが一般的である。 CD-RW 等の記録型ディスクは、より高速に情報を記録することが求められており、そのためには、記録層の AgInSbTe 系材料の結晶化速度を速くする必要がある。そこで、 AgInSbTe 組成によって結晶化速度は変化するので、使用目的に応じた組成設計をすることが求められる。

【0003】従来、 AgInSbTe 記録層の結晶化速度を速くするためには、 In を増やす、 Ag を減らす等の手法が採られている。しかし、組成のみで結晶化速度を上げていくと、非晶質化が困難となり、記録感度が悪

化すること、このことにより繰り返し書き換え回数が悪化するという問題があった。結晶化速度が速くなるということは、本質的に結晶性が強くなって、非晶質になり難い組成になっていくことから、記録感度が悪化することになるのである。また、4 元組成の内、特定組成のみが大きく変化すると、偏析を防ぐことのできる組成からずれていくことになり、繰り返し書き換え性が悪くなることになる。このように、記録材料の組成を変化させて結晶化速度を向上させるには限界があるのである。

10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来の問題点を解消し、記録層の組成を変更することなく記録線速度を高め、記録マークの保存信頼性の悪化を防止でき、しかも高速記録時のジッタを低く保持して、繰り返し書き換え特性を高く保持することのできる光情報記録媒体を提供することをその課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、記録層と保護層に着目して鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明によれば、透明基板、下部誘電体保護層、相変化型記録層、上部誘電体保護層及び反射放熱層を有する光情報記録媒体において、該相変化型記録層を、 AgInSbTe 系組成からなる熔融消去型記録層とし、該上部誘電体保護層を、 ZnO を主成分とする保護層とすることを特徴とする光情報記録媒体が提供される。

【0007】本発明には、該相変化記録層を、 ZnO を主成分とする 25 nm 以下の厚さの誘電体保護層で挟持するものである光情報記録媒体、該相変化型記録層が、 Sb_3Te を主材とする熔融結晶化材料から形成され、該材料中に、 Ge を 2 原子%以上、 Ag 及び In を 10 原子%以下で含有するものである光記録媒体、該相変化型記録層の結晶状態の電気伝導度が、 $\text{Ag}_5\text{In}_8\text{Sb}_{57}\text{Te}_{30}$ よりも小さいものである光情報記録媒体及び該 ZnO を主成分とする該電体保護層中の ZnO の含有率が、50 重量%以上であって、他の酸化物及び窒化物を含み、かつ Si 系物質を含まないものである情報記録媒体が含まれる。

【0008】

【発明の実施の形態】 AgInSbTe 系記録層に直接触れ合うように、結晶化を促進する材料を敷設するものである。記録層は、記録時に 600℃付近まで上昇するので、この温度で安定な材料、具体的には、 ZnO 系の誘電体材料を用いる。 ZnO が AgInSbTe 系記録層と触れ合っているように構成することにより、結晶化速度の向上が果たせた。なお、記録層の結晶化を促進する層が記録層に触れ合うことによって、記録された非晶質マークの結晶化も速くなって、記録された情報の保存

安定性が損なわれることになる。そこで、この問題を解決するには、温度によって大きく結晶化速度が異なる性質を有する添加物として、Geを記録層に添加することにより防ぐことができるという知見を得た。

【0009】AgInSbTe系記録材料を用いる相変化型光記録ディスクは、一般的に、透明基板上に、ZnS-SiO₂からなる下部誘電体保護層、AgInSbTe系相変化型記録層、ZnO系上部誘電体保護層及びAl合金系反射放熱層の構成となっている。レーザー光を照射して、記録層を昇温し、レーザー光を断って急冷することにより、非晶質化して記録マークが形成される。また、記録パワーの半分程度のレーザー光の照射で昇温後、徐冷すると、熔融後結晶化して記録マークの消去が行われる。

【0010】AgInSbTe系記録層の熱は主として、上部誘電体保護層が比較的薄いことと、反射放熱層の熱伝導率がよいことから、上部誘電体保護層側の界面から伝わる。このため、上部誘電体保護層側の界面から記録層は冷却され、凝固し始める。したがって、こちらの側に結晶核になるようなものが存在すると、結晶化時に結晶成長が膜全体としては早く終了することになる。すなわち、高速結晶化が果たされることになる。

【0011】AgInSbTe系記録層の結晶核になり得るためには、結晶系に近いこと、格子定数が近いことなどが要求される。このことから、従来、一般的なZnS-SiO₂系保護層は、非晶質に近い、微細結晶であるといわれており、結晶核には適さないものとされている。その他、窒化シリコンや窒化アルミニウム等の代表的な透明誘電体保護膜においては、スパッタリング膜は非晶質であって、結晶核とはなり得ない。硫化亜鉛は、スパッタ膜が結晶質であって、結晶核になり得るが、膜の安定性が乏しく、書き換え時の600℃程度の昇温で、膜の結晶粒が粗大化する等の変化を生じ、繰り返し記録回数が大幅に劣化するものである。

【0012】ZnOは、ZnSが有する不安定さがなく、これらの欠点がないものである。同一の記録層に対して、上部誘電体保護層をZnS-SiO₂からZnOに代えることにより、記録可能線速度が2割以上向上することが確認できた。この両者の記録マークとその周辺の透過型電子顕微鏡像を比較すると、記録層の結晶状態の平均粒径が、ZnO保護膜の場合の方が微細であった。これは、微視的に見た場合、結晶の成長速度自体はZnS-SiO₂とZnOで変わりはないが、ZnOが隣にあると、結晶核が多く生成して、速く膜の結晶化が進行することを意味している。このことは、AgInS

bTe系記録層の特徴である熔融結晶化であることに由来する高い記録マークの位置精度と、GeSbTe系材料に代表される固相結晶化による高速結晶化が両立できることを意味する。

【0013】AgInSbTe系は、結晶化するときも非晶質化するときも、共に熔融させるのであり、記録、消去時の温度差が小さく、熱干渉が少なくなり、記録密度を向上させやすく、記録マークの位置精度が高いことになる。GeSbTe系に代表される、結晶化を固相で行う材料系は、微細な結晶核が多く生成して結晶化が進行するので、結晶化の本質的な速度は、遅くとも全体としては速く結晶化が完了する。

【0014】AgInSbTe系熔融結晶化材料に、ZnO系の結晶核生成層を接することにより、記録膜を熔融して徐冷すると、微細な結晶核が多数記録層に形成され、全体として結晶化速度が高速化する。

【0015】このため、記録層組成を変更せずに結晶化を速くし、高速記録できるようになる。また、AgInSbTe系記録層組成を高速結晶化させれば、さらにディスクの記録速度を上げることができる。

【0016】図1に、本発明の一実施例の光情報記録媒体の層構成の概念図を示す。図1で、図示されない案内溝を有するポリカーボネート基板1上に、下部誘電体保護層2、AgInSbTe系相変化記録層3、ZnO系上部誘電体保護層4、Al合金反射放熱層5がスパッタリングによって形成され、この上に紫外線硬化性樹脂による樹脂接着層6を介して、透明なポリカーボネート基板からなる貼り合せ用基板7の構成となっている。

【0017】スパッタリングは、枚葉式スパッタ装置を用いる。ターゲットは、直径200mm、成膜圧力は、誘電体と記録層は0.2Pa、反射層は0.7Paの圧力で成膜した。投入電力は、誘電体はRF 3kW、記録層はDC 0.3kW、反射層はDC 4kWである。記録再生は660nm、NA 0.65の光ピックアップを用い、ランダムなデジタルデータをEFM+変調して、記録密度0.267um/bitで行う。このとき、再生信号のデータと、クロックとの間のジッターが10%未満で記録できる最高の記録線速度を測定する。

【0018】記録パワー、消去パワー、レーザー光の記録波形は、各ディスクごとに最適化した。記録波形（記録レーザーのパルスパターン）を図2に示す。各種ディスクと、最高記録線速度の関係を表1に示す。

【0019】

【表1】

反射層	140nm	Ag-1wt%Al-1wt%Cu	Ag-1wt%Al-1wt%Cu	Ag-1wt%Al-1wt%Cu
上部保護層	20nm	ZnO	ZnS-20mol%SiO ₂	ZnO
記録層	20nm	Ag4.0In7.0Sb60Te29	Ag4.0In7.0Sb60Te29	Ag4.0In7.0Sb60Te29
下部保護層	75nm	ZnS-20mol%SiO ₂	ZnO	ZnO
最高記録線速度 m/s		6	6.5	8

5

同じ記録層組成に対して、下部誘電体保護層側でも効果はあるが、ZnO保護膜を反射層側に用いた方が、線速度が大きく向上する。表2に、同じ膜構成に対して記録

6

層組成を変化させた場合を示す。ZnO保護膜を用いた場合も、記録組成で結晶化速度を変えることができる。

【表2】

反射層	140nm	Ag
上部保護層	20nm	(a)ZnO / (b) ZnS-20mol%SiO ₂
記録層	20nm	*
下部保護層	75nm	ZnS-20mol%SiO ₂
	記録層組成	最高記録線速度 m/s
1	Ag4.0In7.0Sb60Te29	(a) 6
		(b) 4.5
2	Ag1.0In3.0Sb70Te26	(a) 8.5
		(b) 6.5
3	Ag1.0In4.0Sb67Te25Ge3.0	(a) 8
		(b) 6
4	In4.0Sb67Te25Ge4.0	(a) 8.5

【0020】なお、高線速記録時に良好なジッターを得るためには、記録時のレーザー光の熱がにじまないようにしなければならない。ZnOの熱伝導度は、ZnS-SiO₂よりもよいために、熱にじみに対しては不利になる。これを押さえるために、記録層自身の熱伝導度を小さくする必要がある。記録層は、結晶状態では電気伝導度が熱伝導と相関があるので、記録層組成設計には、結晶状態での電気伝導が小さくなるようにしていけばよい。少なくとも、一般的なAgInSbTe系材料であるAg₅In₈Sb₅₇Te₃₀よりも電気伝導度を小さくしなければ、良好なジッターはえられ難い。この組成の場合、 $-4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の電気伝導度である。

【0021】Geの添加は電気伝導度、すなわち熱伝導率を小さくする添加物である。表2の1のような、Ag

InSbTe組成の高速媒体は、ZnO保護膜を用いると、記録マークの保存信頼性が若干劣るものとなる。この欠点は、記録層にGeを添加することにより大きく改善することが可能である。その例が、表2の3、4である。これらは、1、2にくらべ、記録マークのアーカイバル保存特性が80℃で2倍以上の時間であり、問題ない。具体的には、1000時間後もエラーが完全定性可能な範囲であった。表3には、ZnOに他の誘電体を添加した場合を示す。膜構成と記録層組成を固定している。他の誘電体を添加すると、くり返し書き換え回数が大きく影響されるので、これについて示したものである。

【表3】

反射層	140nm	Ag
上部保護層	20nm	**
記録層	20nm	Ag1.0In4.0Sb67Te25Ge3.0
下部保護層	75nm	ZnS-20mol%SiO ₂
上部保護層 材質	最高記録線速度 m/s	
ZnO-5wt%Al ₂ O ₃	8	
ZnO-5wt%AlN	8.5	
ZnO-5wt%ZnSe	8	
ZnO-10wt%Nb ₂ O ₅	9	
ZnO-10wt%Ta ₂ N ₅	9	

【0022】ZnOに他の誘電体を加えても、ZnOの効果はある。したがって、熱特性の調整等のために他の誘電体を混合してもよい。例えば、Al₂O₃、AlN、ZnSeを混合することができる。しかし、SiO₂に代表されるSi系の材料は避ける必要がある。AgInSbTe系材料はSiが混入すると、著しく繰返し書き換え特性が劣化する。そのため、直接触れ合う誘電体保護層にSiO₂が入ることは好ましくない。ただし、ZnS-SiO₂の場合だけは、混合して非晶質に近い緻密な強い膜になるため、記録層へのSiの侵入がほとんど生じないようである。しかし、Si₃N₄などの保護膜では、繰返し書き換え特性は著しく劣化するのでZnOへのSi系材料の添加は避けるべきである。

【0023】表1のディスクに対して、ZnO保護膜にSiO₂を20原子%添加すると、くり返し書き換え回数が30%程度低下した。この結果からも、Siを避け

る必要があることは明らかである。

【0024】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、これら実施例によって本発明はなんら限定されるものではない。

【0025】実施例1

溝幅0.23μm、溝ピッチ0.74μm、厚さ0.6mmのポリカーボネート基板に、スパッタリングにより4層の薄膜を成膜した。第1層は、ZnS-20mol%SiO₂:80nm、第2層は、Ag0.5In3.0Sb71.0Te23.0Ge2.5(原子%) : 16nm、第3層は、ZnO:16nm、第4層は、Ag:150nm(純度4N)である。この膜の上に、紫外線硬化樹脂をスピンコートし、紫外線を照射して硬化させた。このディスクを、0.6mmのポリカーボネート基板と接着剤で貼り合わせてディスクとした。

7

このディスクを、縦 $2\mu\text{m}$ 、横 $100\mu\text{m}$ 、パワー 750mW の大口径レーザーにて、 AgInSbTeGe 記録層を初期結晶化させて、ディスクを完成させた。このディスクに、 660nm 、 $\text{NA}0.65$ の光ピックアップを持つドライブで記録再生を行った。記録データはEFM+変調され、記録密度は $0.267\mu\text{m/bit}$ とした。記録時の線速度を 8.5m/s とした。記録ピークパワーを 14.5mW として、 1000 回もの書き換えを行った。このときのデータと、クロックの間のジッターはTで規格化して、 8% と良好であった。 8.5m/s 記録は、DVDの 2.5 倍速であり、記録型DVDとして、高速で良好な記録速度が得られた。なお、この記録層の結晶状態の電気伝導度は、 -4 乗 Ωcm 台以下であった。

【0026】実施例2

溝幅 $0.23\mu\text{m}$ 、溝ピッチ $0.74\mu\text{m}$ 、厚さ 0.6mm のポリカーボネート基板に、スパッタリングにより4層の薄膜を成膜した。第1層は、 $\text{ZnS}-20\text{mol}\% \text{SiO}_2:80\text{nm}$ 、第2層は、 $\text{Ag}0.5\text{In}4.5\text{Sb}68.0\text{Te}24.0\text{Ge}3.0$ (原子%) $:14\text{nm}$ 、第3層は、 $\text{ZnO}-5$ 重量% $\text{Al}_2\text{O}_3:18\text{nm}$ 、第4層は、 $\text{Ag}:150\text{nm}$ (純度 4N)である。この膜の上に、紫外線硬化樹脂をスピコートし、紫外線を照射して硬化させた。このディスクを、 0.6mm のポリカーボネート基板と接着剤で貼り合わせてディスクとした。このディスクを縦 $2\mu\text{m}$ 、横 $100\mu\text{m}$ 、パワー 750mW の大口径レーザーにて、 AgInSbTeGe 記録層を初期結晶化させて、ディスクを完成させた。このディスクに、 660nm 、 $\text{NA}0.65$ の光ピックアップを持つドライブで記録再生を

8

行った。記録データはEFM+変調され、記録密度は $0.267\mu\text{m/bit}$ とした。記録時の線速度を 8.5m/s とした。記録ピークパワーを 14.0mW として、 1000 回もの書き換えを行った。このときのデータと、クロックの間のジッターはTで規格化して、 9% と良好であった。 8.5m/s 記録は、DVDの 2.5 倍速であり、記録型DVDとして、高速で良好な記録速度が得られた。なお、この記録層の結晶状態の電気伝導度は、 -4 乗 Ωcm 台以下であった

10 【0027】

【発明の効果】本発明によれば、記録層組成を変更せず、記録線速度を高め、結晶化促進層の副作用である記録マークの保存信頼性の悪化を防止でき、しかも高線速記録時のジッターを低く保持して、高線速記録時の繰り返し書き換え特性を高く保持することができる光情報記録媒体が提供され、この記録分野に寄与するところはきわめて大きいものである。

【図面の簡単な説明】

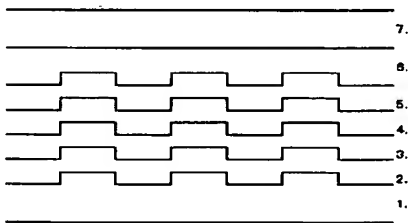
【図1】本発明の光情報記録媒体の一例を示す概念図である。

【図2】記録レーザーのパルスパターンを示す図である。

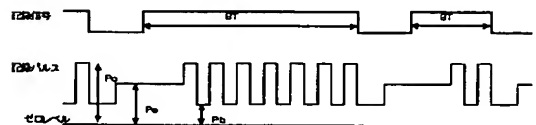
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部誘電体保護層
- 3 相変化型記録層
- 4 上部誘電体保護層
- 5 反射放熱層
- 6 樹脂接着層
- 7 貼合わせ基板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

B41M 5/26

識別記号

F I

B41M 5/26

テマコード* (参考)

X

(72)発明者 針谷 真人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 饒原 肇

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 伊藤 和典

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

Fターム(参考) 2H111 EA04 EA12 EA23 EA33 EA40
FA01 FA12 FA14 FA18 FA21
FA25 FA28 FB05 FB09 FB12
FB17 FB21 FB30
5D029 JA01 JC20 LA14 LA16 LA17
LB01 LB07 NA23